

10/507372

DT15 Rec'd PCT/PTO 21 SEP 2004

DOCKET NO.: 257749US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Thomas MARKERT et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/01562

INTERNATIONAL FILING DATE: February 17, 2003

FOR: ETHER LACTONE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 13 899.0	28 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/01562. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Surinder Sachar*

\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/507372

REC'D 18 MAR 2003  
WIPO PCPRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 13 899.0

Anmeldetag: 28. März 2002

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG,  
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Etherlacton

IPC: C 07 D, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. November 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Waasmaier

Cognis Deutschland GmbH & Co. KG  
Dr. Schenker SG  
25.03.2002

---

## **Patent anmeldung**

**C 2645**

**"Etherlacton"**

---

### **Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Etherlacton spezieller Struktur sowie dessen Verwendung als Riechstoff.

### **Stand der Technik**

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5000 kg Rosenblüten notwendig. Die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, dass die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat. Einerseits kann dadurch die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe ergänzt werden, andererseits ist es dadurch möglich, die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen zu können. Darüber hinaus wird es auf diese Weise möglich, den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Im Übrigen besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibend hoher Qualität herstellen lassen und die origi-

...

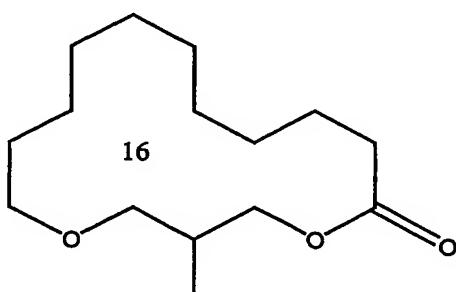
nelle olfaktorische Eigenschaften haben. Insbesondere sollen sie angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sein, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Mit anderen Worten: es besteht ein ständiger Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft aufweisen.

In **Perfum. Essent. Oil Rec. 1967, 58(9)**, Seiten 648-650 wird in Figure 1 auf Seite 648 in Spalte 5, Zeile 5 der Tabelle ein formelmäßig näher umschriebenes Etherlacton aufgeführt, das einen "mittleren" Moschusgeruch aufweist.

#### Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, dass das Etherlacton der allgemeinen Formel (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen und in vorteilhafter Weise als Riechstoff mit unterschiedlichen nuancierten Geruchsnoten mit guter Haftfestigkeit eingesetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zunächst das Etherlacton der allgemeinen Struktur (I)



(I)

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des Etherlactons der oben näher bezeichneten allgemeinen Struktur (I) als Riechstoff.

Die Verbindung (I) zeichnet sich durch eine Geruchscharakteristik aus, in der der Moschus-Charakter dominiert. Neben einer intensiven Moschusnote treten Duftaspekte hervor, die als süßlich, balsamisch, mit Wachsnoten beschrieben werden können. (I) weist eine ausgezeichnete Stabilität in Rezepturen der Kosmetik und Gebrauchsparfümerie auf.

Die Herstellung der Verbindung (I) kann nach bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie erfolgen.

In Parfüm-Kompositionen verstärkt die Verbindung (I) die Harmonie und die Ausstrahlung sowie die Natürlichkeit und auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Dass die Verbindung (I) die oben genannten Duftnoten aufweist, war nicht vorhersehbar und ist damit eine weitere Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, dass die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keine zwingenden Rückschlüsse auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluss der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind und somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen vom Fachmann positiv oder negativ beurteilt werden.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich die Duftcharakteristik der erfundungsgemäße Verbindung (I) von dem in Perfum. Essent. Oil Rec. 1967, 58(9), Seiten 648-650 in Figure 1 auf Seite 648 in Spalte 5, Zeile 5 der Tabelle formelmäßig

Big näher umschriebenen Etherlacton mit lediglich "mittlerem" Moschusgeruch klar unterscheidet. Für den Fachmann war also nicht vorhersehbar oder naheliegend, ausgehend von der in Perfum. Essent. Oil Rec. 1967, 58(9), Seiten 648-650 in Figure 1 auf Seite 648 in Spalte 5, Zeile 5 genannten Struktur durch Einführung eines Methyl-Substituenten an einer ganz bestimmten Stelle zu einer Verbindung zu gelangen, die einen deutlich intensiveren Moschus-Geruch mit zusätzlichen weiteren Duftnoten aufweist.

Die Verbindung der Formel (I) eignet sich aufgrund ihres Geruchsprofils insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredelung der Komposition beiträgt.

Die Verbindung der Formel (I) lässt sich mit zahlreichen bekannten Riechstoff- ingredienzien, beispielsweise anderen Riechstoffen natürlichen, synthetischen oder partial-synthetischen Ursprungs, ätherischen Ölen und Pflanzenextrakten kombinieren. Die Palette der natürlichen Riechstoffe kann dabei sowohl leicht-, als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten umfassen. Die Palette der synthetischen Riechstoffe kann Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen.

Beispiele für geeignete Substanzen, mit denen die Verbindung (I) kombiniert werden kann sind insbesondere:

- (a) Naturprodukte wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Agrumenöle wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw., Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Myrrheöl, Olibanumöl, Cedernholzöl, Sandelholzöl, ostindisch, Guajakholzöl, Cabreuva,
- (b) Alkohole wie Farnesol, Geraniol, Citronellol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Sandalore [3-Methyl-5-(2.2.3-

trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol], Sandela [3-Isocamphyl-(5)-cyclohexanol], Mugetanol,

(c) Aldehyde wie Citral, Helional<sup>R</sup>, alpha-Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial<sup>R</sup> [p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methyldihydrozimtaldehyd], Methylnonylacetaldehyd,

(d) Ketone wie Allylionon,  $\alpha$ -Ionon,  $\beta$ -Ionon, Isoraldein, Methylionon, Nootkaton, Calone,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Irone, Damascone,

(e) Ester wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellyacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Ethylacetoacetat, Hexenylisobutyrat, Linalylacetat, Methyldihydrojasmonat, Vetiverylacetat, Cyclohexylsalicylat, Isobornylisobutyrat, Evernyl,

(f) Lactone wie gamma-Undecalacton, 1-Oxaspiro[4.4]nonan-2-on, Cylopentadecanolid, Ethylenbrassylat,

(g) Ether wie Herbavert, Ambroxan,

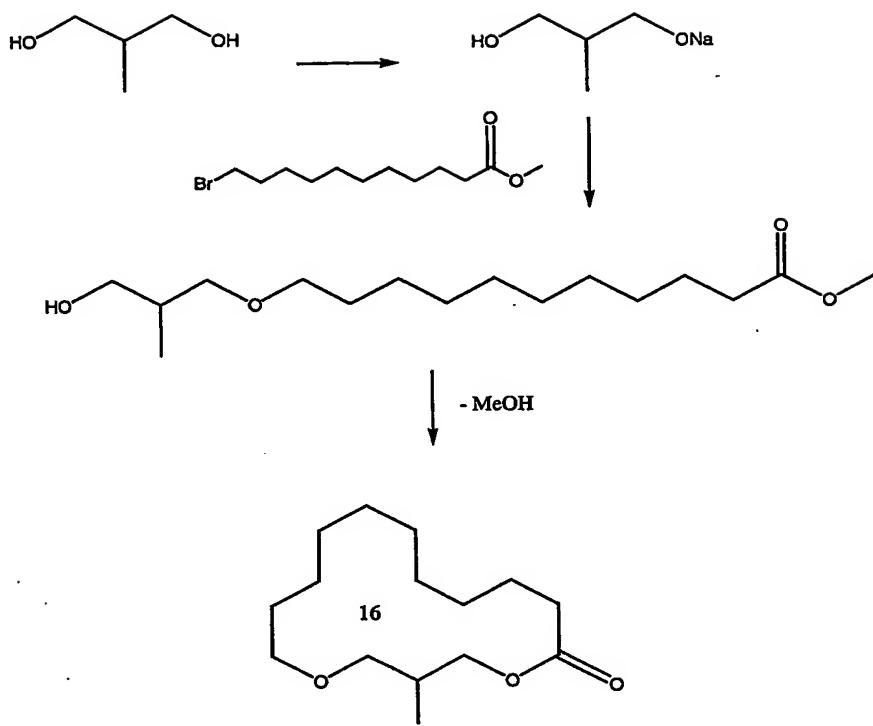
sowie verschiedene weitere in der Parfümerie oft benutzte Komponenten wie Moshus- und Sandelholz-Riechstoffe, Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol und Methylanthranilat.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindung der Struktur (I) die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrundet und harmonisiert, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

Die einsetzbaren Anteile der Verbindung (I) in Riechstoffkompositionen bewegen sich von etwa 1-70 Gew. %, bezogen auf die gesamte Mischung. Verbindung (I) sowie Riechstoffkompositionen, die die Verbindung (I) enthalten, können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Pudern, Aerosolen, Zahnpasten, Mundwässern, Deodorantien als auch in der alkoholischen Parfümerie (z.B. Eau de Cologne, Eau de Toilette, Extraits) verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler und Textilbehandlungs-

mittel. Zur Parfümierung dieser verschiedenen Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 – 2 Gew. % - bezogen auf das gesamte Produkt – zugesetzt. Diese Werte sind jedoch keine beschränkenden Grenzwerte, da der erfahrenen Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen noch Effekte erzielen oder mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

## Beispiele

Beispiel 1:

90 g (1 mol) 2-Methylpropan-1,3-diol und 27 g (0,5 mol) Natriummethylat wurden in 200 ml Xylol suspendiert und am Wasserabscheider bei 140 °C unter starkem Rühren 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden bei 140 °C 99 g (0,35 mol) 11-Bromundecansuaremethylester in ca. 3 Stunden kontinuierlich zu der Mischung zugetropft und weitere 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach zeigte das Gaschromatogramm noch ca. 25 % unumgesetzten Bromundecansuaremethylester. Es wurden 90 g Natriummethylat 30%ig in Methanol und 10 g Polyethylen-

• • •

glykol 600 zugefügt und weitere 4 Stunden bei 132 °C am Wasserabscheider erhitzt, wobei Methanol abdestilliert wurde.

Aufarbeitung:

Das Reaktionsgemisch wurde eingeengt, die dabei erhaltenen 80 g Rohprodukt wurden an einer Kugelrohrdestille langsam überdestilliert. Es wurden 20 g 30%iges Produkt und 20,2 g 75%iges Material in Fraktionen aufgefangen.

Analytik:

Das IR-Spektrum (ATR-Technik) zeigte charakteristische Banden bei 1112, 1174, 1248, 1733  $\text{cm}^{-1}$  und einen CH-Schwingungsbereich von 2858 bis 2929  $\text{cm}^{-1}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) zeigte 1 Methylgruppe (2 Singulets, 3H) bei 0,95 ppm. Ein Signalberg bei 1,3 ppm entspricht 5CH<sub>2</sub>-Gruppen, 2 breite Signale bei 1,6 und 1,7 ppm 3 CH<sub>2</sub>-Gruppen und ein Signal bei 2,3 ppm 1 CH<sub>2</sub>-Gruppe. Das Signal bei 2,0 ppm wird dem CH, an dem die Methylgruppe sitzt zugeordnet. Ein komplex aufgespaltenes Signalgemisch lag im Bereich von 3,3 bis 4,2 ppm; dies entspricht 3 CH<sub>2</sub>-Gruppen in Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen im Ring.

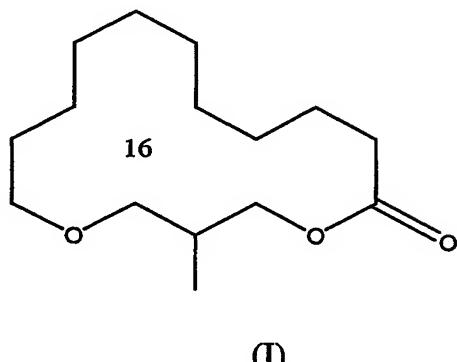
Geruchsbeschreibung:

Im Angeruch: typisch Moschus, süßlich, balsamisch mit Wachs- und Noten wie heißes Bügeleisen; im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen: Moschus, warmes Wachs, dieser Geruch haftet einige Wochen lang.

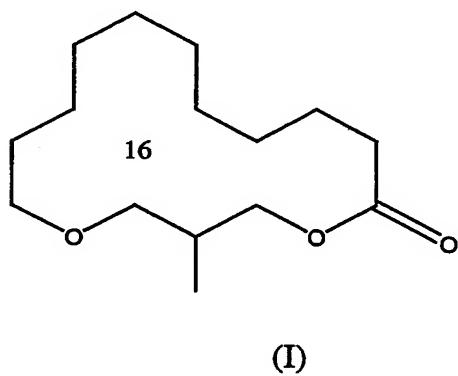
...

## P a t e n t a n s p r ü c h e

## 1. Etherlacton der allgemeinen Struktur (I)

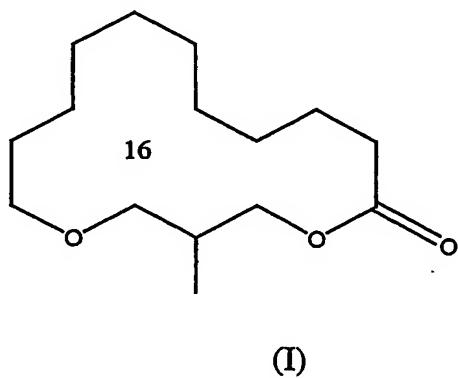


## 2. Verwendung des Etherlactons der allgemeinen Struktur (I)



als Riechstoff.

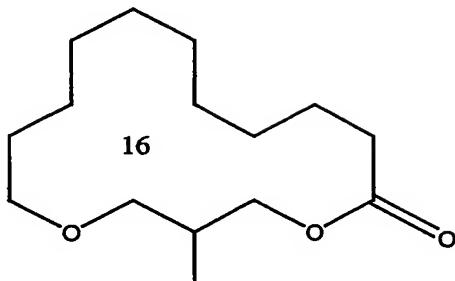
## 3. Riechstoff-Kompositionen mit einem Gehalt an dem Etherlacton (I)



wobei die Verbindung (I) in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Komposition - enthalten ist.

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Das Etherlacton (I)



(I)

zeichnet sich durch eine interessante und originelle Duftcharakteristik mit großer Ausstrahlung aus und eignet sich zur Verwendung als Riechstoff, zum Beispiel in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.